



12

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 52 354 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
D 21 H 21/16

②① Aktenzeichen: 199 52 354.1
②② Anmeldetag: 30. 10. 1999
④③ Offenlegungstag: 3. 5. 2001

DE 199 52 354 A 1

⑦① Anmelder:
Nopco Paper Technology Holding AS, Drammen,
NO

⑦③ Vertreter:
Weickmann & Weickmann, 81679 München

⑦② Erfinder:
Lagarden, Martin, Dr., 40764 Langenfeld, DE;
Pegelow, Ulrich, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Pi,
Rafael, Dr., Granollers, ES; Pinilla, Jose Antonio,
Dr., Barcelona, ES; Wegener, Mathias, Dr., 40597
Düsseldorf, DE; Knudsen, Egil, Drammen, NO

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verwendung von Gemischen
⑤⑦ Vorgeschlagen wird die Verwendung von Mischungen,
enthaltend
(a) reaktive Leimungsmittel,
(b) kationische Stärken und
(c) Alkoholpolyglycolether
als Hydrophobierungsmittel für Papier.

DE 199 52 354 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Papierhilfsmittel und betrifft die Verwendung von Mischungen von Masseleimungsmitteln mit speziellen Additiven als Hydrophobierungsmittel.

Stand der Technik

Unter dem Oberbegriff "Papier" werden ca. 3000 verschiedene Sorten und Artikel verstanden, die sich in ihren Anwendungsgebieten und ihrer Beschaffenheit zum Teil erheblich unterscheiden können. Zu ihrer Herstellung werden stark verdünnte wäßrige Aufschlämmungen von Cellulosefasern und Additiven in dünnen Schichten auf Bänder, Siebe und Filze aufgebracht, auf denen sie bei ganz erheblichen Laufgeschwindigkeiten und unter Anwendung von Wärme und mechanischem Druck bis zu einem Feststoffgehalt von etwa 40 Gew.-% entwässert werden. Während das noch feuchte Rohpapier in weiteren Schritten getrocknet wird, kehrt das abgepreßte Wasser in den Kreislauf zurück. Zur Hydrophobierung ("Leimung") der Papiere unter neutralen Herstellungsbedingungen werden bislang vor allem Alkylketendimere (AKD) oder Alkenylbernsteinsäureanhydride (ASA) eingesetzt. Eine Übersicht zu diesem Thema findet sich beispielsweise in D. Eklund Paper Chemistry - An Introduction, Finland 1991, S. 203-221.

In diesem Zusammenhang sei auf die deutsche Offenlegungsschrift DE-OS 23 35 156 (Kemanord) verwiesen, aus der Papierleimungsmittel bekannt sind, die AKD zusammen mit kationischer Stärke enthalten. Gegenstand der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 28 04 202 (BASF) sind zudem Masseleimungsmittel, die Mischungen von ASA mit kationischer Stärke aufweisen.

Abietinsäurereiche Harze oder deren Ester (insbesondere Ester auf Basis von Glycerin, Pentaerythritol, Triethylenglykol oder auch Methanol) werden ebenfalls seit Jahrzehnten in der Papierindustrie als Masseleimungsmittel bei der Papierherstellung unter sauren Bedingungen eingesetzt, in Verbindung mit Aluminiumsulfat oder Polyaluminiumchlorid als Retentions- und Fixierungshilfsmittel. Im Unterschied zu den freien Harzen oder deren Natriumsalzen sind Harzesester weniger empfindlich gegenüber Wasserschärfbildnern (Ca, Mg-Ionen) oder Füllstoffen bzw. Streichfarbenkomponenten (z. B. CaCO_3 , z. T. aus Altpapier beim Recycling), mit denen wasserunlösliche Calciumresinate gebildet werden, was die gewünschte Leimungswirkung beeinträchtigt und zu Ablagerungen auf der Papiermaschine führen kann [vgl. J. Fallmann, M. Bernardis, Wochenblatt für Papierfabrikation, 18, 878 (1997)].

Demzufolge hat die komplexe Aufgabe darin bestanden, neue Papierhydrophobierungsmittel zur Verfügung zu stellen, die mit möglichst geringem technischen Aufwand herstellbar sind, weitgehend auf ökologisch verträglichen, d. h. nachwachsenden Rohstoffen basieren und darüber hinaus gegenüber bekannten Hydrophobierungsmitteln des Stands der Technik über verbesserte Eigenschaften verfügen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) reaktive Leimungsmittel,
- (b) kationische Stärken und
- (c) Alkoholpolyglycolether

als Hydrophobierungsmittel für Papier.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Zusatz von kationischer Stärke als Schutzkolloid und Fettalkoholpolyglycolethern als Dispergiermittel zu bekannten Masseleimungsmitteln, wie z. B. Alkylketendimeren (AKD) und/oder Alkenylbernsteinsäureanhydriden (ASA), wäßrige Dispersionen erhalten werden, die gegenüber konventionellen Produkten des Marktes, d. h. mit anionischen Tensiden (z. B. Ligninsulfonat) additvierten Leimungsmitteln oder nicht additvierten Leimungsmitteln, bessere Eigenschaften in der Ausrüstung von Papierprodukten aller Art (Papier, Pappe, Karton) sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern und Stärke zeigen. Setzt man die Mischungen in Dispersionen mit Polyamidoamin-Epichlorhydrinharzen und/oder Melamin-Formaldehydharzen und/oder Stärkederivaten und/oder Calciumsalzen, insbesondere Calciumcarbonat und/oder Aluminiumsalzen ein, werden bei weiter verminderten Einsatzmengen vergleichbare Cobb60-Werte erhalten wie bei der Verwendung etablierter Hydrophobierungsmittel.

Reaktive Leimungsmittel

Als reaktive Leimungsmittel, die die Komponente (a) bilden, kommen beispielsweise Alkylketendimere (AKD), Alkylbernsteinsäureanhydride (ASA), und/oder maleinierten Fettstoffe in Frage. Unter den AKD sind solche bevorzugt, welche durch Umsetzung von C_{14} - C_{22} -Fettsäuren mit PCl_3 und nachfolgende Dehydrohalogenierung der erhaltenen Fettsäurechloride mit Aminen in organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Bevorzugte ASA werden hergestellt, indem man endständige, vorzugsweise aber innenständige C_{17} - C_{18} -Olefine in einer En-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid kondensiert. Die erfindungsgemäß zu verwendenden reaktiven Leimungsmittel werden vorzugsweise in Konzentrationen von 0,001 bis 60 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Dispersionen - eingesetzt. Als optimal hat sich für den Einsatz ein pH-Wert im Bereich von 3 bis 9, vorzugsweise 4 bis 8 erwiesen.

Kationische Stärken

Kationische Stärken stellen bekannte Hilfsstoffe für die Herstellung von Papierleimungsmitteln dar. Üblicherweise

werden sie durch Umsetzung natürlicher Stärken beispielsweise mit 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammonium-Salzen [vgl. Polym.Sci. 54, 1855 (1994)] oder quartären Ammoniumepoxiden [vgl. EP 0170743 A1 (Dow), DE 31 04 148 A1 (Degussa)] hergestellt. Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise von M. Khalil et al. in Starch Stärke 45, 226 (1993) und 50, 267 (1998). Üblicherweise werden die kationischen Stärken in Mengen von 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 12 Gew.-% – bezogen auf die Dispersionen – eingesetzt.

Alkoholpolyglycolether

Alkoholpolyglycolether, die die Komponente (c) bilden, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, welche vorzugsweise der Formel (1) folgen.



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest, R^2 für Wasserstoff oder Methyl und n für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukte von 1 bis 20 Mol Ethylenoxid und/oder 1 bis 5 Mol Propylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Besonders bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 2 bis 10 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Die Alkoholpolyglycolether können dabei sowohl eine konventionell breite oder aber eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Üblicherweise werden sie in Mengen von 0,0001 bis 15, vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-% – bezogen auf die Dispersionen – eingesetzt.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Die Hydrophobierungsmittel können zusammen mit weiteren bekannten Additiven, wie beispielsweise Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat und/oder Polyaluminiumchlorid (PAC), Füllstoffen, wie beispielsweise Kaolin, oder Titandioxid (z. B. Anatas, Rutil oder Brookit), Polymeren als Flockungs- bzw. Retentionshilfsmittel eingesetzt werden oder zur Erhöhung der Naßfestigkeit (z. B. Polyamidoamin-Epichlorhydrinharze (PAE), Polyamidoamine (PAMAM), Polyethylenimine (PEI) oder deren Reaktionsprodukte mit Epichlorhydrin (PAMAM+EPI) enthalten oder Ethylenimin (PAMAM+EI), Harnstoff-Formaldehydharze (UF), Melamin-Formaldehydharze (MF), glyoxylierte Polyacrylamide), Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Pflanzengumme bzw. Polysaccharide (Guar, Galactomannane, Alginate etc.) sowie Chitosane als Mittel zur Verstärkung der Retention und Trockenfestigkeit enthalten, wobei die Einsatzmenge der Hilfsstoffe typischerweise im Bereich von 0,0001 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 30 und Gew.-% insbesondere 0,01 bis 20 Gew.-% bezogen auf die Dispersionen liegt. Die Hilfsstoffe werden in den erfindungsgemäßen Dispersionen lediglich in solchen Mengen eingesetzt, daß die Stabilität der Dispersionen dadurch nicht nachteilig beeinflusst wird. Bei der Auswahl der Hilfsstoffe wird darauf geachtet, daß die Komponenten keine Reaktionsprodukte miteinander bilden, welche die Gebrauchseigenschaften der Papierprodukte oder Cellulosefasern bzw. Stärke nachteilig beeinflussen. Die Pulpen selbst weisen in der Regel einen Holzgehalt im Bereich von 0,05 bis 10 und vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% auf. Es kann sich dabei um Mischungen von frischen Hart- und Weichholzfasern, d. h. typischerweise kurze- und lange Fasern, Recyclingpapier oder Mischungen von beiden Typen handeln.

Beispiele

Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiel V1

Zur Prüfung der Testsubstanzen als Massehydrophobierungsmittel wurde eine Pulpe mit einem Feststoffanteil von 4,5 Gew.-% (Fasermischung Weich-/Hartholz 60 : 40) eingesetzt. Zur Herstellung der Dispersionen wurde eine Homogenisator vom Typ Panda 2300 (Niro Soavi SpA) bei einem Druck von 300 kg verwendet. Das in den erfindungsgemäßen Beispielen verwendete Alkylketendimer wurde auf Basis von Edenor® ST1(C_{16,18}-Fettsäure) bzw. Emersol® 875 Isosteearinsäure (Cognis Deutschland GmbH/DE) nach literaturbekannten Verfahren hergestellt. Das im erfindungsgemäßen Beispiel 4 verwendete Alkenylbismsteinsäureanhydrid wurde auf Basis von Maleinhäureanhydrid und isomerisiertem, innenständigem C_{16,18}-Olefin (Chevron) nach literaturbekannten Verfahren hergestellt. Die erfindungsgemäß beschriebenen Dispersionen wurden hergestellt aus 44,8% gekochter Stärke (96,5% Wasser, 3,5% Amylofax® 75 (Avebe), pH mit Schwefelsäure eingestellt auf 3–3,5), 48,9% Wasser, 6,2% Leimungsmittel (z. B. AKD oder ASA) und 0,1% C_{12/14}-Kosfettalkohol+6EO (Dehydol® PLS 6, Cognis Deutschland GmbH/DE), letzteres mit Wasser verdünnt auf 20%. Die gekochte Stärkelösung und Wasser wurden vorgelegt und auf 5 bis 10°C oberhalb des Schmelzpunktes des eingesetzten Leimungsmittels erwärmt. Falls das Leimungsmittel bei Raumtemperatur flüssig ist (Beispiele 3, 4), kann die Herstellung der Leimungsdispersion bei Raumtemperatur erfolgen. Dann wurden das Leimungsmittel sowie der verdünnte Alkoholpolyglycolether zugegeben und homogenisiert. Die Dispersion wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Prüfung der Hydrophobierungswirkung wurden 200 g der oben beschriebenen Pulpe sowie 3,6 g Calciumcarbonat in 100 ml Wasser und 6,0 g der beschriebenen AKD- oder ASA-Dispersion, verdünnt mit Wasser auf 10%, unter Rühren vermischt. Die so erhaltene Pulpe wurde zur Blattbildung verwendet. Die Blätter wurden anschließend 30 min bei 105°C getrocknet. Im Falle der Verwendung von ASA (Beispiel 4) wurden die Blätter bei 140°C für 4 Stunden getrocknet. Die Prüfung der geleimten Blätter erfolgte im Cobb-Test nach der Tappi-Methode T 441 om-98. Die Cobb-60-Werte sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Cobb60-Werte für geleimte Papiere (Mengenangaben in Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge an Leimungsmittel-dispersion)

Zusammensetzung	1	2	3	4	V1
AKD (aus Edenor ST1)	0,62	0,62	-	-	0,62 *
AKD (aus Emersol 875)	-	-	0,62	-	-
ASA (aus i-C _{16/18} -Olefin)	-	-	-	0,62	-
Calciumcarbonat	60	-	60	60	60
Kationische Stärke	0,157	0,157	0,157	0,157	0,157
Nichtionisches Tensid	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
pH-Wert	3,5	3,5	3,5	3,5	4,1
Cobb60-Wert [gm ⁻²]	16	18	36	54	21

* Referenzmuster: Keydime® D 10 (Akzo, Basis C_{16/18}-Fettsäure).

Patentansprüche

1. Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) reaktive Leimungsmittel,
- (b) kationische Stärken und
- (c) Alkoholpolyglycolether

als Hydrophobierungsmittel für Papier.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) Alkylketendimere, Alkylbernsteinsäureanhydride, maleinierten Fettstoffe und/oder Harzderivate einsetzt.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die reaktiven Leimungsmittel in Mengen von 0,001 bis 60 Gew.-% – bezogen auf die (Leimungs-) Dispersionen – einsetzt.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (b) Umsetzungsprodukte von natürlichen Stärken mit 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammonium-Salzen oder quartären Ammoniumepoxiden einsetzt.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die kationischen Stärken in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% – bezogen auf die Dispersionen – einsetzt.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c) Alkoholpolyglycolether der Formel (I) einsetzt,



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest, R² für Wasserstoff oder Methyl und n für Zahlen von 1 bis 20 steht.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoholpolyglycolether in Mengen von 0,0001 bis 15 Gew.-% – bezogen auf die Dispersionen – einsetzt.

8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische bei pH-Werten im Bereich von 3 bis 9 einsetzt.

9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gemische zusammen mit Calciumsalzen und/oder Aluminiumsalzen, Füllstoffen, Polymeren, Polysaccharidderivaten und/oder Stärken einsetzt.

<p>2001-410085/44 A97 E19 F09 (A25) NOPC 1999.10.30 NOPCO PAPER TECHNOLOGY HOLDING AS *DE 19952354-A1 1999.10.30 1999-1052354(+1999DE-1052354) (2001.05.03) D21H 21/16</p> <p>Use of a mixture comprising reactive sizing agents, cationic starches and alcohol polyglycolether as a hydrophobicizing agent for paper</p> <p>C2001-124397 Addnl. Data: LAGARDEN M, PEGELOW U, PIR, PINILLA J A, WEGENER M, KNUDSEN E</p>	<p>A(3-AA, 5-HIB, 12-W6C, 12-W6D) E(7-A2C, 10-H1D) F(5-A6B, 5-A6C)</p>
<p>NOVELTY Use of a mixture comprising reactive sizing agents, cationic starches and alcohol polyglycolether as a hydrophobicizing agent for paper gives a good Cobb 60 value.</p> <p>USE In papermaking.</p> <p>ADVANTAGE The Cobb 60 value is comparable to that achieved using larger amounts of prior art agents.</p>	<p>EXAMPLE Paper sized with a mixture of 60 wt.% CaCO₃, 0.157% cationic starch, 0.002% nonionic surfactant, 0.62 (0) % alkyl ketene dimer based on Edenor ST1 (RTM) and 0 (0.62) % Keydime D 10 (RTM) had a Cobb 60 value of 16 (21).</p> <p>TECHNOLOGY FOCUS Organic Chemistry - Preferred Materials: The sizing agent is alkyl ketene dimers, alkyl succinic acid anhydrides, maleinated solids and/or resin derivatives (claimed). The starch is the reaction product of natural starches with 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium salts or quaternary ammonium epoxides (claimed). The alcohol polyglycol ether is of formula (I): $R^1O(CH_2CHR^2O)_nH$ (I) R¹ = alkyl or alkylene; R² = H or methyl; and n = 1-20.</p> <p>Preferred Composition The mixture comprises 0.001-60 wt.% sizing agents, 0.01-20 wt.% cationic starches and 0.0001-15 wt.% alcohol</p>

DE 19952354-A+

12a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

polyglycol ether (claimed).
(4pp2522DwgNo.0/0)

| DE 19952354-A

THIS PAGE BLANK (USPTO)